



- フルオロカーボン酸エステルの立体配座における超共役の重要性

著者	藤村 勇一, 甲 國信
雑誌名	SENAC : 東北大学大型計算機センター広報
巻	39
号	2
ページ	143-148
発行年	2006-04
URL	http://hdl.handle.net/10097/00124390

α -フルオロカルボン酸エステルの立体配座における 超共役の重要性

藤村 勇一 甲 國信

東北大学大学院理学研究科化学専攻

1. はじめに

光学異性体はよく右手、左手にたとえられるが、そのいずれであるか（絶対配置）を決定することは、光学異性体が関与する研究の基礎となる。たとえば、絶対配置の知見なくして光学異性体の生理活性を分子レベルで理解することはおぼつかない。

近年、NMRによる絶対配置決定法が複雑な天然有機化合物にも適用される例が増えてきた[1]。最も多い例は二級アルコールの絶対配置決定で、試料アルコールを、磁気異方性を持つ芳香環を不斉炭素上に持つ誘導体化試薬（一对の光学異性体）により一对のジアステレオマーの関係にあるエステル誘導体に導き、ついで、それらにおける基質部分の対応するNMRシグナルの化学シフトを比較して絶対配置を決定する。誘導体化試薬として、これまでに多くのものが開発されてきた。富山大の竹内教授らが開発したCFTAもその一つで、誘導体とする時に用いるCFTA-Clは反応性が極めて高く、他の試薬で誘導体化できない基質でも誘導体へ導くことができ、また、 ^1H NMRのみならず ^{19}F NMRも使用でき有用性は高い[2]。

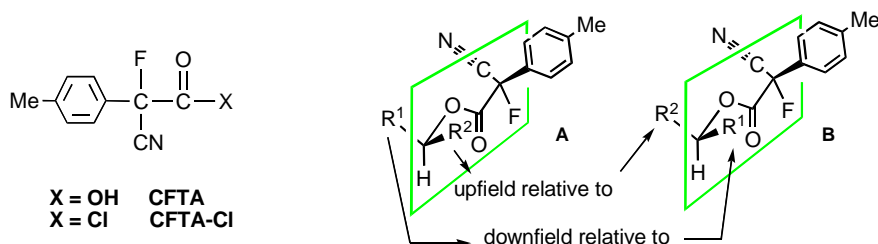


図1．化学シフトと絶対配置の相関モデル

CFTA エステルのジアステレオマー対における、対応するアルコール部分のシグナルの相対位置と絶対配置の関係を説明できる相関モデルは、CFTA のカルボニル基と F が近い *cis* の位置にある図1に示した配座である。しかし、なぜこの配座が安定なのか、とくに、電気陰性度の最も高い F が、若干負に荷電しているカルボニル酸素と近い位置にある配座が優位となるのかとの疑問は解決しなかった。この疑問に明確に答

えてくれる文献はなかったが、簡単な α -フルオロカルボン酸エステルであるフルオロ酢酸メチル(MFA)が、*cis* と F がカルボニルと反対側にある *trans* 配座をとることが知られていたので[3]、MFA について、安定性と分子軌道の関係を詳細に調べ、*cis* と *trans* の配座をとる理由を探ることにした。

2 . ab initio 分子軌道法による評価

フルオロ酢酸メチルにおいて *cis* と *trans* の安定な立体配座をとる理由を調べるために、ab initio 分子軌道(molecular orbital;MO)法プログラムの代表的な Gaussian 03 (Revision B.04) パッケージを利用した[4]。6-31++G(d,p)基底関数を用いて、2 次と 4 次の Møller/Plesset 摂動法[5]により、カノニカル占有軌道、分子構造と全エネルギーを評価した。

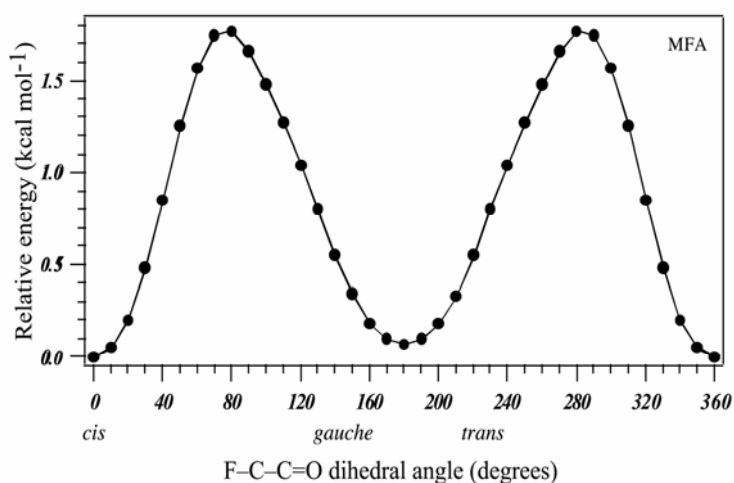
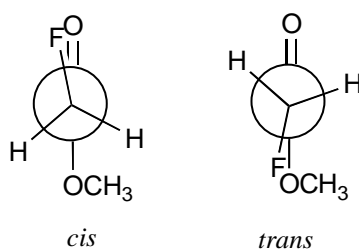
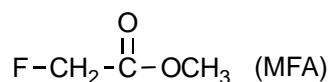


図 2 . MFA の *cis* および *trans* 配座とポテンシャルエネルギー

3．結果と考察

図2にMFAの立体配座とMFA($\text{FCH}_2\text{-C=O-OCH}_3$)のF-C-CとC-C=Oとのなす2面角を関数とするポテンシャルエネルギー-kcal/mol(相対値)を示す。*cis*配座(2面角がほぼゼロ)と*trans*配座(2面角ほぼ 180°)の2つが安定な幾何構造をとり、*cis*配座のほうが*trans*配座よりわずかに安定である。

2つの安定な配座をとる理由を明らかにするために、はじめに、Møller/Plesset 摂動法[5]によるカノニカル占有軌道の解析を行なった。図3に示されているように、*cis*、*trans*配座共に6番目の最高被占有軌道(HOMO-5)に着目した。

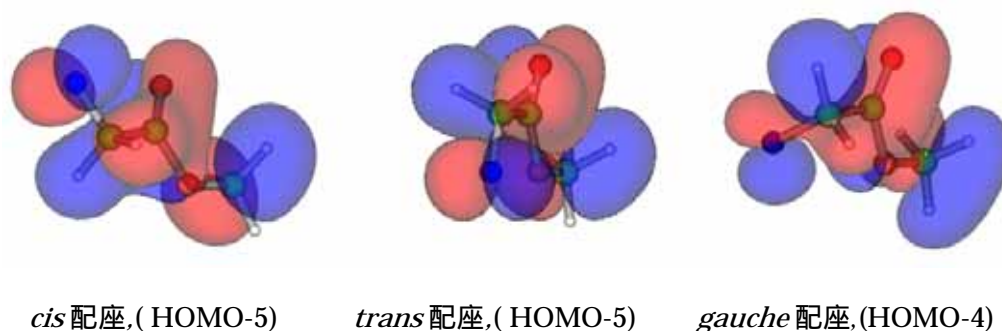


図3．MFAの超共役分子軌道

図3からわかるように、安定性に寄与するカノニカル占有軌道を構成しているCO(カルボニル基)の軌道と CH_2F の擬軌道とが共に同じ位相(赤色)をもっている、言い換えれば、HOMO-5は結合性軌道である。MO相関を調べると、この軌道はCOの2番目の被占有軌道(HOMO-1)と CH_2F のCH軌道(最高被占有MO)との重なりからつくられている。もしヘリウム原子のように、2個の電子が詰められた軌道同士で線形結合をつくった場合には、当然、ヘリウム2原子分子は不安定で、分子は出来ない。MFAでは、COの軌道は電子欠損状態であるので、ヘリウムの場合とは異なる。このように、軌道と軌道(擬軌道)が相互作用して安定な分子が得られる機構は超共役(hyperconjugation)とよばれている[6]。定性的には、COの軌道と CH_2F の擬軌道の位相(波動関数の正負の符号)がお互いに一致するような立体配座が*cis*、*trans*形である。

*gauche*配座(2面角 120°)に寄与している超共役分子軌道を図3に示した。これは、

cis、*trans*配座の超共役分子軌道 (HOMO-5) と比べて、より高いエネルギーをもつ被占有分子軌道 (HOMO-4) である。この軌道は、CH₂Fの2の軌道のうち、1つの軌道とだけしかCOの軌道と重なりがない。これが、図2のポテンシャルエネルギーに示されているように、*gauche*配座が安定な分子構造をとれない理由である。以上、2つの安定配座をとる理由をカノニカル分子軌道による超共役機構で定性的に説明した。つぎに、この超共役機構を定量的に議論するために、ODP(orbital deletion procedure)による解析結果を述べる。これは*cis*、*trans*配座において、NBO(natural bond orbitals)から局在軌道をつくり、電荷移動状態の局在軌道を除いて全エネルギーを評価する。もし全エネルギーが上がり、不安定になれば、その局在軌道が超共役機構に関与していたことになる。図4に、ODPのMFAへの適用した結果を示す。この場合、主として、局在軌道 π (CH₂F) から局在軌道 π^* (CO)への電荷移動型相互作用項が除かれている。ODPにより、*cis*配座の場合が最もエネルギー変化が大きく、超共役効果は、*trans*、*gauche*配座より、*cis*配座が大きい。

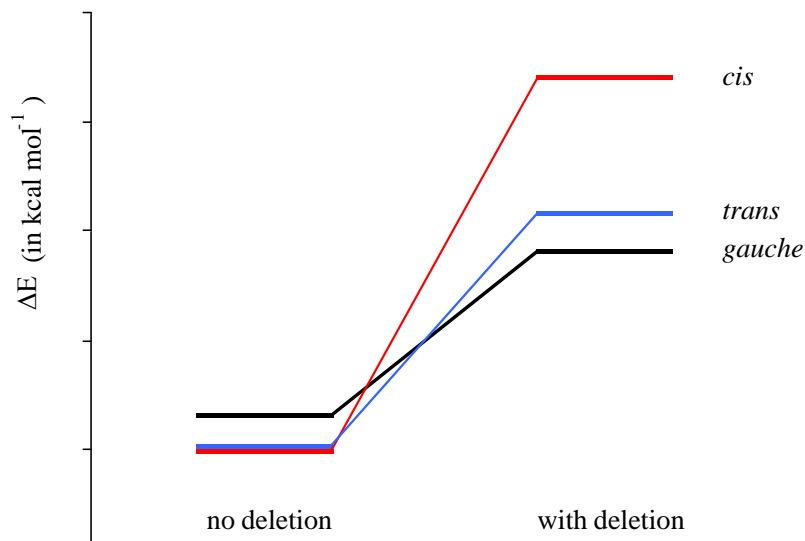


図4 . MFA の ODP 解析結果

4 . まとめ

-フルオロカルボン酸エステルの立体配座を決めている理由を理論的に解明する

目的で、フルオロカルボン酸エステルの最も単純な化合物 MFA を取り上げた。カノニカル分子軌道法と ODP の二つの解析結果から、立体配座をとる機構は超共役によることを明らかにした。現在、CFTA のメチル基を水素で置き換えた CFPA とその類似体のメチルエステルの立体配座について理論的取り扱いを進めている。定性的には、超共役機構を支持している。これらの分子は、MFA と比べて原子数が大きく、定量的な議論ができる *ab initio* 分子軌道計算結果を得るにはかなりの時間を要する。

謝辞

本研究の一部は、東北大学情報シナジーセンターの大型計算機システムを利用して得られたものである。ここに深く感謝いたします。関連した分子の分子軌道計算を実行してくれた Riadh Sahanoun 博士に対して感謝いたします。種々の助言をいただいた竹内義雄（富山大学教授）氏に対して厚くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] J. M. Seco, E. Quinoa, R. Riguera, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 17.
- [2] (a) Y. Takeuchi, M. Konishi, H. Hori, T. Takahashi, T. Kometani, K. L. Kirk, *Chem. Commun.* **1998**, 365. (b) T. Takahashi, A. Fukushima, Y. Tanaka, Y. Takeuchi, K. Kabuto, C. Kabuto, *Chem. Commun.*, **2000**, 788. (c) T. Fujiwara, K. Omata, K. Kabuto, C. Kabuto, T. Takahashi, M. Segawa, Y. Takeuchi, *Chem. Commun.* **2001**, 2694.
- [3] R. J. Abraham, C. F. Tormena, R. Ritter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2001**, *2*, 815.
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R.

Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03 (Revision B.04)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

[5] M. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.

[6] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed., **1997**; Organic Chemistry with Online Learning Center and Learning by Model CD-ROM, F. A. Carey, McGraw-Hill Science/Engineering/Math, **2002**.

[7] R.Sahanoun, Y. Fujimura, K. Kabuto, Y. Takeuchi, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* In press.